

008345039

WPI Acc No: 1990-232040/199031

XRAM Acc No: C90-100205

Organic size for glass fibres used for reinforcing cement or concrete -  
contains chelating agent or chelate to prevent crystallisation and stress  
on fibre

Patent Assignee: AKAD WISSENSCHAFTEN DDR (DEAK )

Inventor: FORKEL K

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DD 276277	A	19900221	DD 306163	A	19870819	199031 B

Priority Applications (No Type Date): DD 306163 A 19870819

Abstract (Basic): DD 276277 A

Protective organic coating (size) for glass fibres contains chelating agent(s) (IA) and/or chelate(s) (IB) in addn. to the usual constituents, e.g., organic polymer (II), lubricant and adhesion promoter (III).

Pref. (IA) is EDTA.Na<sub>2</sub>, nitrilotriacetic acid and/or oxalacetic acid; and (IB) is Zr acetylacetate and/or butyl-acetyl-Ti zirconate. These are used in finely dispersed or dissolved form. The amt. used is 0.2-50, pref. 1.5-3 wt. % w.r.t. the total. (II) is cellulose nitrate; and (III) a silane, pref. methacryloxypropyl trimethoxysilane.

USE/ADVANTAGE - The size is claimed for use on glass fibre textiles, e.g., nonwoven mat. The modified glass fibre material is useful for reinforcing cement and cement concrete. The size is economical in use. (I) captures and binds Ca ions in the cement, preventing crystal growth and hence mechanical stress on the glass fibres. This enhances the reinforcing effect and hence improves the quality of the composite. (3pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: ORGANIC; SIZE; GLASS; FIBRE; REINFORCED; CEMENT; CONCRETE; CONTAIN; CHELATE; AGENT; CHELATE; PREVENT; CRYSTAL; STRESS; FIBRE

Derwent Class: A82; A87; A93; F06; G02; L01; L02

International Patent Class (Additional): C03C-025/02

File Segment: CPI



## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	WP C 03 C / 306 163 2	(22)	19.08.87	(44)	21.02.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

---

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschko-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Forkel, Klaus, Dr. rer. nat., DD

---

(54)	Glasfaserüberzug
------	------------------

---

(55) Glasfaserüberzug, organisches Material, Chelate, Chelatbildner, Glasfaser-Zement-Verbund, Dauerstandsverhalten, Armierung, kristalline Phasen, Beton, Zementkörper

(57) Die Erfindung betrifft einen Glasfaserüberzug aus organischem Material durch Vermischen der einzelnen Komponenten und Auftragen auf die Glasfaser. Diese oberflächenmodifizierte Glasfaser wird bei der Verstärkung bzw. Armierung von Zementkörpern bzw. Beton eingesetzt. Erfindungsgemäß wird dem Überzug eine reaktive Komponente in Form von Chelaten und/oder Chelatbildnern zugesetzt, mit der Wirkung, daß die vorliegenden Ca-Ionen chemisch gebunden werden und damit nicht für die Ausbildung bindemittelspezifischer kristalliner Phasen im Bereich der Grenzfläche Glasfaser-Zementmatrix zur Verfügung stehen. Ein verbessertes Dauerstandsverhalten von Glasfaser-Zement-Verbunden ist die Folge.

**Patentansprüche:**

1. Glasfaserüberzug aus organischem Material zum Schützen von Glasfasern, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug (Schicht) neben bekannten Bestandteilen wie organischem Polymermaterial sowie Gleit- und Haftmitteln ein oder mehrere Chelatbildner und/oder ein oder mehrere Chelat enthält.
2. Glasfaserüberzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Chelatbildner das Dinatriumsalz der Ethylen diamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und/oder Oxalessigsäure enthalten sind.
3. Glasfaserüberzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Chelate Zirkoniumacetylacetat und/oder Butylacetyl titanumzirkonat enthalten sind.
4. Glasfaserüberzug nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgebrachte Chelat bzw. der Chelatbildner in feindisperser oder gelöster Form vorliegt.
5. Glasfaserüberzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,2 bis 50 Ma.-% bezogen auf die Gesamtmasse beträgt.
6. Glasfaserüberzug nach Anspruch 1 und Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er 1,5 bis 3 Ma.-% bezogen auf die Gesamtmasse beträgt.
7. Glasfaserüberzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er als organisches Polymermaterial Cellulosenitrat enthält.
8. Glasfaserüberzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Silanhaftmittel enthält, vorzugsweise Methacryloxypropyltrimethoxysilan.
9. Glasfaserüberzug nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er auf die Fasern eines Flächengebildes (z.B. Glasfaservlies) aufgebracht ist.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft einen Glasfaserüberzug. Diese oberflächenmodifizierte Glasfaser wird bei der Verstärkung (Armierung) von Zementkörpern bzw. Beton eingesetzt.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Für das Konservieren von Glasoberflächen ist eine Reihe von Oxiden und organischen polymeren Verbindungen bekannt. Bei der Entwicklung geeigneter Stoffe ging man von der Überlegung aus, daß der Zutritt des alkalischen Mediums, das im Zementkörper existiert, erschwert oder verhindert werden muß. Es hat sich aber gezeigt, daß die beim Erhärten des Zementkörpers sich bildenden massiven Calciumhydroxidkristalle  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und/oder Calcitkristalle ( $\text{CaCO}_3$ ) bei der Festigkeitsentwicklung von Glasfaser-Zement-Verbunden nicht unberücksichtigt bleiben dürfen (Riedel, u.a.: Wiss. Ztschr. HAB Weimar 19 [1972] 471-477; Bentur u.a.: J. Amer. Ceram. Soc. 68 [1985] 203-208). Bislang ist kein Glasfaserüberzug bekannt geworden, der solche Stoffe enthält, die eine Wirkung auf die Nichtausbildung bindemittelspezifischer kristalliner Phasen im Oberflächenbereich der Glasfaser in Glasfaser-Zement-Verbunden zeigen.

Um das allmähliche Ausfüllen des Freiraumes zwischen Glasfasern, Stapelfasern aus Spinnfäden und Zementpartikeln durch die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder Calcitkristalle und schließlich das Wirken eines Kristalldruckes auf die Glasoberflächen zu vermeiden, wurde ein Verfüllen der Räume zwischen Faser und Zement, durch Polyesterharz vorgenommen (z.B. Bijen: Precast Concrete 11 [1990] 551-554 u. 559-560).

Auch acrylpolymermodifizierter glasfaser verstärkter Zement ist bekannt (West/Vekey/Majundar: Composites 18 [1985] 33-40). Die Verfahrensweise zur Beeinträchtigung des Kristallwachstums und damit des Wirkens des Kristalldruckes auf die Glasfaseroberfläche ist durch den hohen organischen Polymeranteil im Vergleich zur oberflächenmodifizierten Glasfaser mit höheren Kosten infolge des größeren Stoffaufwandes verbunden. Es entstehen außerdem nicht unbedingt vorteilhafte Eigenschaften des Finalproduktes, wie Pyrolyse der organischen Stoffe und Freisetzung von zum Teil toxischen Gase im Falle einer hohen thermischen Belastung. Des Weiteren ist der Einsatz von Chelatbildnern in Bindebaustoffen in der Patentliteratur beschrieben, jedoch geht es in diesem Falle darum, einen frühfesten kalkhaltigen Tonerdezement verfügbar zu haben. Gemäß DE 2006917 wird er dadurch erhalten, daß man ihm Kalk oder kalkenthaltende Stoffe, Portlandzement sowie einen Stoff, der die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zeitweilig durch Chelatbildung an der Reaktion hindert, beimischt. Der zugesetzte Chelatbildner hat also die Funktion, die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen im alkalischen Medium für eine bestimmte Zeit zu maskieren. Nach Ablauf dieser Zeit muß gemäß dieser Beschreibung und technologischen Absicht die Freisetzung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aus dem Chelat gewährleistet sein, um das eigentliche Ziel, das Herstellen eines schnellbindenden frühfesten Zements, zu erreichen.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Glasfaserüberzuges in einer kostengünstigeren Variante mit qualitativ verbesserten Eigenschaften des Finalproduktes (Glasfaser-Zement-Verbund).

### **Wesen der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Glasfaserüberzug herzustellen, der die Glasfasern vor den Wirkungen des die Faser umgebenden anorganischen Bindemittels schützt, mit dem Ziel, die Grenznutzungsdauer der Verbundmaterialien durch Reduzierung der Zerstörung der Fasern zu verlängern. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Schlichte bzw. dem Überzug, welcher die Glasfasern umgibt, neben dem filmbildenden organischen Polymermaterial sowie Gleit- und Haftmitteln (Silanhaftmittel) ein oder mehrere Chelate und/oder Chelatbildner zugesetzt werden. Als bekanntes organisches Polymermaterial kann man Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Polyvinylacetat/Stärke u. a. verwenden. Die Komponenten des Glasfaserüberzuges werden miteinander vermischt und nach bekannten Verfahren auf die Glasfaser bis 50 Ma.-% vorzugsweise 1,5 bis 3 Ma.-% bezogen auf die Gesamtmasse, aufgetragen.

Aus der Literatur ist bekannt, daß beim Erhärten von Zementkörpern kristalline Phasen entstehen und daß in den Poren eine hochbasische Lösung auftritt, die hauptsächlich Ca-, Na- und K-Ionen enthält. Besonders die Ca-Ionen bewirken beim mittel- und langfristigen Stehen von erhärteten Zementkörpern bzw. -produkten die Bildung kristalliner Phasen, die sich bei Glasfaserzement auch in den Freiräumen zwischen Zementkorn und Glasfaser ausbilden. Dieses kristalline  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , bzw.  $\text{CaCO}_3$ , übt in der Phase des Weiterwachstums auf die armierenden Glasfasern Scherkräfte aus, die zum Bruch der Fasern führen und dadurch den Faser-Zement-Verbund eine geringere Festigkeit verleihen.

Es hat sich überraschend gezeigt, daß eine Glasfaser mit einem Überzug, der eine reaktive Komponente enthält, verbesserte Wirkungen auf das Dauerstandsverhalten von Faser-Zement-Verbunden hat. Die reaktive Komponente im erfindungsgemäßen Sinne ist ein Chelatbildner, der unmittelbar nahe der Glasfasern in der Weise wirkt, daß die Ca-Ionen durch ihn chemisch gebunden werden und nicht für die Bildung bindemittelspezifischer kristalliner Phasen zur Verfügung stehen im Falle der Einbringung der so überflächenmodifizierten Glasfasern in den Zementkörper.

Die Armierungsfunktion der Glasfaser im erfindungsgemäßen Sinn kann auch durch den Zusatz von Chelaten vorgenommen werden. Es kommt zu einem Kationenaustausch und infolge dessen werden die Ca-Ionen zum Bestandteil des neu gebildeten Chelats.

Die so chemisch gebundenen Ionen sind nicht nur zeitweilig „maskiert“ (DE 2006917), sondern durch die Reaktion dauerhaft gebunden ohne sich jemals wieder am Kristallisationsprozeß beteiligen zu können. Der Chelatbildnerzusatz zum Glasfaserüberzug des Glasfaserzements im erfindungsgemäßen Sinne hat hier, wie bereits erwähnt, eine Wirkung in Richtung verbesserter Armierungsfunktion der modifizierten Glasfasern, d. h. bei Reaktionen des Zements mit dem Glasfaserüberzug fängt er die im Zement enthaltenen Ca-Ionen ab, bindet sie chemisch, so daß kein Kristallwachstum und somit keine, damit verbundene Einwirkung mechanischer Kräfte auf die Glasfaser entstehen kann.

Chelatbildner, wie z. B. des Dinatriumessig der Ethyleniamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Oxalessigsäure und/oder Chelate wie Zirkoniumacetylacetat und Butylacetyltiliumzirkonat können gelöst bzw. feindispers dem Überzug beigemengt werden. Um einen entsprechenden Anteil der reaktiven Komponente im Material zu sichern, ist es notwendig, daß der dispergierte Stoff (Chelat bzw. Chelatbildner) sich nicht am Boden des Beschichtungsgefäßes absetzt. Man erreicht dies im wesentlichen durch Umpumpen, Rühren oder Behandlung der Dispersion mit Ultraschall.

Die feindisperse Form führt zudem zu einer Erhöhung der Glasfaserrauhigkeit und somit zur Verbesserung des Glasfaser-Zement-Haftverbundes.

Die Erfindung soll nachstehend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

### **Ausführungsbeispiele**

#### **Beispiel 1**

Die im Spinnprozeß einer multifilen Glasseide auf die Elementarfäden aufgetragene organische Substanz besteht aus einem wässrigen System von 7,5 Ma.-% Latex, 5 Ma.-% Doxtrin und 5 Ma.-% Dinatriumhydrogenethylenediamintetraacetat-2-hydrat. Die Glasfadonauflagerung beträgt bis 3 Ma.-% bezogen auf die Masse des anorganischen Materials.

Die einer solchen Behandlung unterzogene oberflächenmodifizierte Glasfaser wird in den Zementkörper oder Beton als Armierungsmaterial in üblicher Weise eingebracht, so daß letztlich ein Faser-Matrix-Verbund vorliegt.

Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen eine weitgehend calcitkristallfreie Zone im Bereich der Grenzfläche Glasfaser/Zementkörper im Vergleich zur Probe ohne Chelatbildnerzusatz als wesentliche Wirkkomponente des Gemisches organischer Überzugssubstanzen.

#### **Beispiel 2**

Eine 3%ige Lösung von Cellulosenitrat mit einem Stickstoffgehalt von 10,75 % und einem k-Wert von etwa 48 wird in Aceton gelöst. In dieser Lösung werden 5 Ma.-% feindisperse Nitrilotriessigsäure suspendiert und 0,5 Ma.-% Silan (Methacryloxypropyltrimethoxysilan) als Haftmittel zugesetzt. Dieses Material wird so auf die Glasseide aufgebracht, daß ein Film mit einer Schichdicke unter 10  $\mu\text{m}$  entsteht.

Dieser Überzug übernimmt die gleiche Funktion wie im Beispiel 1 dargelegt, jedoch erfolgt durch den sauren Charakter der Wirkkomponente zusätzlich eine pH-Wert-Absenkung im unmittelbaren Bereich der Glasoberfläche (Mikropufferung des basischen Mediums des Zementkörpers im Kontaktbereich mit einer polymermodifizierten Glasfaser).

#### **Beispiel 3**

Es wird wie im Beispiel 2 verfahren, dagegen modifiziert, daß die Wirkkomponente bestehend aus einem Chelatbildner mit weiteren Chelaten verschnitten ist. Die Gesamtmasse der reaktiven Komponente beträgt 5 Ma.-%. Die Chelate sind Zirkoniumacetylaceton (Chelate der Zirkoniumsäureester in monomerer oder polymerer Form mit Acetylaceton) und/oder Butylacetyltiliumzirkonat (Mischkondensate von Estern oder Titanium und Zirkoniumsäure).